

**Wear protection layer used for piston rings in internal combustion engines consists of an agglomerated sintered tungsten carbide powder and a further metallic phase made from cobalt, nickel and chromium**

**Patent number:** DE10061749  
**Publication date:** 2002-06-20  
**Inventor:** HERBST-DEDERICHS CHRISTIAN (DE)  
**Applicant:** FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C23C4/10; C23C4/08  
- **european:** C23C4/06  
**Application number:** DE20001061749 20001212  
**Priority number(s):** DE20001061749 20001212

**Report a data error here**

**Abstract of DE10061749**

Wear protection layer consists of an agglomerated sintered tungsten carbide powder and a further metallic phase made from cobalt, nickel and chromium. The powder has an average diameter of less than 1  $\mu\text{m}$  and is applied by thermal spraying so that a metallic binding phase is formed as a ductile matrix, in which homogeneous and finely divided tungsten carbides are embedded. Preferred Features: The alloying amount in the tungsten carbides is at least 50 but not more than 98 wt.%. The binding phase is made from cobalt with up to 20 wt.% chromium. The powder additionally contains molybdenum.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 61 749 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 23 C 4/10**  
C 23 C 4/08

②① Aktenzeichen: 100 61 749.2  
②② Anmeldetag: 12. 12. 2000  
④③ Offenlegungstag: 20. 6. 2002

RECEIVED  
APR 28 2005  
IPO  
GENERAL ELECTRIC CO.

DE 100 61 749 A 1

⑦① Anmelder:  
Federal-Mogul Burscheid GmbH, 51399 Burscheid,  
DE

⑦② Erfinder:  
Herbst-Dederichs, Christian, Dr., 51399 Burscheid,  
DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
US 60 25 034  
WO 97 18 341 A1

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verschleißschuttschicht für Kolbenringe mit sehr kleinen Wolfram-Karbiden

⑤⑦ Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, die mindestens aus dem Werkstoff Wolfram-Karbid und mindestens einer weiteren metallischen Phase besteht, wobei die Verschleißschuttschicht aus einem Pulver gebildet ist, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und überwiegend aus dem Hartstoff Wolfram-Karbid sowie mindestens einer weiteren metallischen Phase der Elemente Cobalt, Nickel und Chrom besteht, das keine nachträgliche versprödeende Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im Wesentlichen kleiner als 1 µm ist und mittels thermischem Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine metallische Bindephase als zähe Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.

DE 100 61 749 A 1

- [0001] Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, die mindestens aus den Werkstoffen Wolfram-Karbid, Cobalt und Chrom gebildet ist. Dabei wird die erfindungsgemäße Beschichtung durch den Einsatz eines aus den Werkstoffkomponenten gebildeten Komposit-Pulvers, das mittels thermischen Spritzens auf die Laufläche der Kolbenringe aufgetragen wird, erzeugt.
- [0002] Die Lauflächen von Kolbenringen in Verbrennungskraftmaschinen unterliegen während ihres Einsatzes einem Verschleiß. Um den Verschleiß zu minimieren, werden die Lauflächen der Kolbenringe mit einer Schutzschicht beaufschlagt. Je nach eingesetztem Fertigungsverfahren gehört es zum allgemeinen Stand der Technik, diese Schichten mittels eines Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahrens zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial, das als Pulver vorliegt, mittels einer Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole geschmolzen und auf den Kolbenring aufgespritzt. Die EP 0 960 954 A2 offenbart ein entsprechendes Pulver zur Erzeugung dieser Verschleißschuttschichten. Dieses Pulver enthält Nickel, Chrom und Kohlenstoff, wobei das Chrom als Chrom-Karbid und als Nickel-Chrom-Legierung vorliegen kann. Der Aufsatz: "The Application of Cermets Coating on Piston Ring by HVOF" von H. Fukutome, aus dem Jahre 1995, vom japanischen Kolbenringhersteller Teikoku Piston Ring, beschreibt ebenfalls den Einsatz von Chrom-Karbid und Nickel-Chrom-Legierungen zur Erzeugung von Verschleißschichten mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens. Die in beiden Schriften zum Einsatz kommenden Legierungskomponenten bilden eine Nickel-Chrom-Matrix, in die je nach Legierungsanteil Chrom-Karbide eingelagert sind. Nachteilig an diesen Schichten ist, dass sie aufgrund ihrer Härte und Sprödigkeit rissanfällig sind, wobei die Rissanfälligkeit sogar der lebensdauerbestimmende Faktor für die Kolbenringe sein kann. Diese Rissanfälligkeit resultiert aus den großen Karbidurchmessern, was spannungsbedingt zu Karbidausbrüchen und damit zum Ringverschleiß führt.
- [0003] Insbesondere in den plasmabehandelten Pulvern liegen die Karbide in einer bereits zersetzten Form vor, so dass die Matrix versprödet und die Karbide durch Umwandlung vom Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> zu Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oder sogar zu Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> an Härte verlieren. Um diesem Nachteil entgegenzutreten, werden in der DE 197 20 627 A1 dem Spritzpulver 20 bis 80 Vol-% Molybdän zugesetzt. Molybdän besitzt eine relativ hohe Zähigkeit und kann somit das Risswachstum stoppen. Die Patentanmeldung offenbart bevorzugte Beschichtungen aus gesintertem Chrom-Karbid- und Nickel-Chrom-Pulvern mit bis zu 100 Gew.-% Molybdän. Durch das Einbringen des Molybdäns in das Pulver entstehen aber in der daraus resultierenden Schicht Phasen aus Molybdän, die annähernd die Größe des Ausgangspulvers besitzen und in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 50 µm besitzen. Negativ wirkt sich dabei die relativ niedrige Abriebbeständigkeit des Molybdäns aus; die Molybdänphasen werden bevorzugt verschliffen, und folglich nimmt die Verschleißbeständigkeit der Schutzschicht ab.
- [0004] Neben den Chrom-Karbid werden auch Wolfram-Karbide in die Matrix der Verschleißschuttschicht mit eingelagert. Die europäische Patentschrift EP 0 511 805 B1 beschreibt die Bildung eines Oberflächenschutzes mit Chrom- und Wolfram-Karbid, wobei die eingelagerten Wolfram-Chrom-Karbide eine Partikelgröße im Bereich von 25-100 µm aufweisen. Wolfram-Karbide sind härter als Chrom-Karbide und besitzen eine sehr hohe Druck- und Verschleißbeständigkeit. Die außergewöhnlich harten Wolfram-Karbide zeigen aber gleichzeitig einen deutlichen Nachteil bei der Bearbeitung der erzeugten Oberfläche. Die Oberfläche kann mit herkömmlichen Schleifscheiben nicht mehr bearbeitet werden; eine Bearbeitung ist lediglich mit sehr hochwertigen und gleichzeitig teuren Schleifscheiben möglich. Ein weiterer Nachteil ist, dass es ähnlich wie bei den Chrom-Karbid, bedingt durch die tribologischen Beanspruchungen, zu Karbidausbrüchen kommen kann.
- [0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zum Stand der Technik gehörigen Nachteile zu überwinden und eine Verschleißschuttschicht zu erzeugen, die nahezu rissfrei ist und eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt.
- [0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst; vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dokumentiert.
- [0007] Die erfindungsgemäße Verschleißschuttschicht für die Laufläche des Kolbenrings ist aus einem Pulver gebildet, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und mindestens aus den Legierungskomponenten Wolfram-Karbid und mindestens einem der metallischen Elemente Nickel, Cobalt, Chrom besteht, das keine nachträgliche, versprödetende Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen kleiner als 1 µm ist und im Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahren auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine Bindephase als Cobalt-Chrom-Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.
- [0008] Der Einsatz eines Pulvers mit Wolfram-Karbid, die eine Karbidgröße von vorzugsweise weniger als 1 µm besitzen, ist ein wesentlicher Unterschied zu den herkömmlich eingesetzten Pulvern; deren mittlere Karbidgröße liegt bei deutlich über 2 µm, meistens jedoch sogar über 5 µm. Durch die Verringerung der Karbidgröße wird der Karbidausbruch verringert, und die Rissgefahr wird minimiert. Ein Vorteil, der die Bearbeitung der erzeugten Schichten wesentlich vereinfacht. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass neben einer Bearbeitung bei völliger Rissfreiheit mit herkömmlichen Schleifscheiben auch eine Honung zur Glättung der Oberfläche problemlos möglich ist, dass heißt, eine Fertigbearbeitung ist nicht kostenintensiver als bei einer mittels heutiger Plasmaspritztechniken erzeugten, weichen Verschleißschuttschicht.
- [0009] Versuche in realen Verbrennungsmotoren haben gezeigt, dass eine nach dem Hauptanspruch ausgebildete, auf den Kolbenring aufgebrachte Verschleißschuttschicht eine völlige Rissfreiheit und ein mit galvanisch erzeugten Schichten vergleichbares Verschleißverhalten aufwies.
- [0010] Die Bindephase, welche die Matrix zur Einlagerung der Wolfram-Karbide bildet, besteht nach Patentanspruch 1 aus mindestens einem der metallischen Elemente Cobalt, Nickel, Chrom. Die Metallanteile in der Legierung dienen insbesondere als Bindemittel für die wolframkarbidreichen Bereiche. Als Hartstoffphasen sind die Wolfram-Karbide die Träger der Härte und bestimmen unter anderem die Verschleißigenschaften, während das Bindemittel der Verschleißschuttschicht die Zähigkeit verleiht. Die in den Unteransprüchen beschriebenen Molybdänphasen liegen im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten 5 bis 50 µm großen Molybdänphasen lediglich in einer Größe von unter 5 µm vor, so dass keine verschleißerhöhenden Phasen in der Matrix vorliegen.

## DE 100 61 749 A 1

[0011] Anhand der folgenden Ausführungsbeispiele soll die Legierungszusammensetzung in den verwendeten Pulvern beispielhaft dargestellt werden.

[0012] Die im Unteranspruch 3 definierte Verschleißschuttschicht besteht aus Wolfram-Karbiden, die in eine im wesentlichen aus Cobalt und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Pulverzusammensetzung zur Erzeugung der benannten Verschleißschuttschicht kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	0,1 – 10,0
Cobalt	5,5 – 19,0
Kohlenstoff	4,4 – 6,0
Wolfram	Rest

[0013] Eine nach Unteranspruch 4 definierte Verschleißschuttschicht besteht aus Wolfram-Karbiden, die in eine im wesentlichen aus Nickel und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Pulverzusammensetzung zur Erzeugung der benannten Verschleißschuttschicht kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	0,1 – 10,0
Nickel	6,0 – 20,0
Kohlenstoff	4,4 – 6,0
Wolfram	Rest

[0014] In einer nach dem Unteranspruch 7 erzeugten Verschleißschuttschicht können neben den Wolfram-Karbiden auch Chrom-Karbid vorliegen, die zum Beispiel in eine im wesentlichen aus Nickel und Chrom gebildete Matrix eingelagert sind. Eine entsprechende Schicht kann aus den Legierungsbestandteilen der folgenden Tabelle erzeugt werden:

Tabelle

Legierungselemente im Pulver

Leg.-element	% - Anteil im Pulver
Chrom	18,0 – 24,0
Nickel	6,0 – 8,0
Kohlenstoff	9,4 – 10,3
Wolfram	Rest

## Patentansprüche

1. Verschleißschuttschicht für Kolbenringe in Brennkraftmaschinen, die mindestens aus dem Werkstoff Wolfram-Karbid und mindestens einer weiteren, metallischen Phase besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verschleißschuttschicht aus einem Pulver gebildet ist, welches als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und überwiegend aus dem Hartstoff Wolfram-Karbid sowie mindestens einer weiteren, metallischen Phase der Elemente Cobalt, Nickel und Chrom besteht, das keine nachträgliche, versprödennde Wärmebehandlung erfahren hat, wobei die Wolfram-Karbid im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der im wesentlichen kleiner als 1 µm ist und mittels thermischen Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass sich eine metallische Bindephase als zähe Matrix ausbildet, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbid eingelagert sind.

2. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Legierungsanteil an Wolfram-Karbiden in der Verschleißschuttschicht mindestens 50 Gew.-% aber höchstens 98 Gew.-% beträgt.
3. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindephase aus Cobalt besteht, mit bis zu 20 Gew.-% an Chrom.
4. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindephase aus Nickel besteht, mit bis zu 20 Gew.-% an Chrom.
5. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver zusätzlich Molybdän enthält, so dass beim Spritzen eine Cobalt-Chrom-Molybdän-Matrix oder eine Nickel-Chrom-Molybdän-Matrix erzeugt wird, in die homogen und fein verteilt Wolfram-Karbide eingelagert sind.
6. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass neben den Wolfram-Karbiden zusätzlich Chrom-Karbide in der Matrix enthalten sind.
7. Verschleißschuttschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Spritzverfahren ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren ist.